

## New process for producing enriched blackcurrant seed oil

**Publication number:** FR2637910 (A1)

**Publication date:** 1990-04-20

**Inventor(s):**

**Applicant(s):** AZAR ROGER [FR]

**Classification:**

- international: C11B1/10; C11B1/00; (IPC1-7): C11B1/10

- European: C11B1/10C

**Application number:** FR19880013680 19881018

**Priority number(s):** FR19880013680 19881018

**Also published as:**

FR2637910 (B1)

**Cited documents:**

DE3542932 (A1)

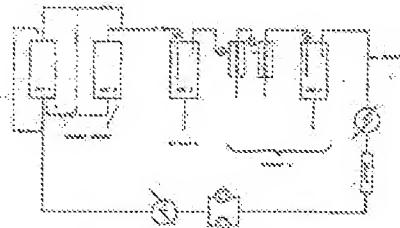
FR2563702 (A1)

GB2147911 (A)

EP0092085 (A2)

### Abstract of FR 2637910 (A1)

The invention relates to the food industry and more particularly to a new process for producing blackcurrant seed oil. More precisely, it relates to a process in which the crushed and dried blackcurrant seeds are subjected to extraction with a supercritical fluid in two extraction autoclaves (POT 1 and POT 2) set up in series and then a first heating decompression operation in a settling vessel (POT 3 and POT 4) is carried out to separate a first lipid fraction which is rich in polyunsaturated fatty acids and then a second heating decompression operation in a settling vessel (POT 4) and separators S1 and S2 is carried out to produce, after combination of these fractions, an oil containing virtually all the polyunsaturated fatty acids present in the starting material. The invention also applies to salad oils obtained according to the process defined above.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 637 910

(21) N° d'enregistrement national :

88 13680

(51) Int Cl<sup>5</sup> : C 11 B 1/10.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 18 octobre 1988.

(71) Demandeur(s) : AZAR Roger. — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Roger Azar.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 16 du 20 avril 1990.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

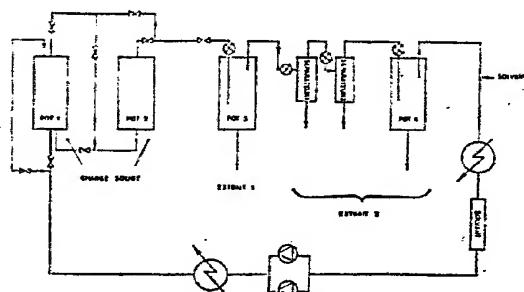
(74) Mandataire(s) : Jean François Burtin, Département GE-  
FIB, Bugnion associés.

(54) Nouveau procédé d'obtention d'huile de pépins de cassis enrichie.

(57) L'invention se rapporte à l'industrie alimentaire et plus  
particulièrement à un nouveau procédé d'obtention de l'huile  
de pépins de cassis.

Elle se rapporte plus précisément à un procédé dans lequel  
on soumet les pépins de cassis broyés et séchés à une  
extraction par un fluide supercritique dans deux autoclaves  
d'extraction (POT 1 et POT 2) montés en série, puis procède à  
une première opération de décompression chauffage dans un  
décanteur (POT 3 et POT 4) pour séparer une première fraction  
lipidique riche en acides gras poly-insaturés puis à une  
deuxième opération de décompression chauffage dans un dé-  
canteur (POT 4) et des séparateurs S1 et S2 pour obtenir  
après réunion de ces fractions, une huile renfermant la quasi  
totalité des acides gras poly-insaturés présents dans la matière  
première.

L'invention s'étend aussi aux huiles de table obtenues selon  
le procédé défini ci-dessus.



FR 2 637 910 - A1

D

- 1 -.

NOUVEAU PROCEDE D'OBTENTION  
D'HUILE DE PEPINS DE CASSIS ENRICHIE

5

La présente invention se rapporte essentiellement à l'industrie alimentaire et en particulier au problème des huiles alimentaires à visée diététique.

10 L'intérêt de la diététique est d'orienter la nutrition humaine vers des aliments plus appropriés au mode de vie en apportant les éléments quantitatifs et surtout qualitatifs les plus importants, en quantités déterminées.

15. C'est ainsi que les diététiciens ont mis l'accent sur les avantages pour la santé, des huiles riches en acides gras poly-insaturés sous une forme aisément digestible.

20 De tous les acides gras insaturés, ceux appartenant à la série 3, c'est-à-dire présentant trois doubles liaisons, sont apparus les plus intéressants car aptes à fournir des précurseurs de prostaglandines par l'intermédiaire de mécanismes d'homologation et de création de doubles liaisons supplémentaires sous l'influence de désaturases spécifiques du règne végétal.

25

Parmi les acides de la série 3, l'acide  $\gamma$ -linolénique s'est avéré être le plus important dans le règne végétal car il se trouve à un carrefour métabolique.

30 L'acide  $\gamma$ -linolénique (C18 : 3 (n-6) est un acide gras essentiel présentant un grand intérêt pour des usages cosmétiques, diététiques et médicinaux. Certains micro-organismes, quelques familles de plantes telles les onagracées ainsi que les pépins de cassis peuvent en contenir jusqu'à 20 %. On peut dans ce dernier cas l'obtenir à partir des résidus de pressage ou de fermentation des fabricants de sirop ou de liqueur de cassis.

35

- 2 -

La demande de brevet européen 92.085 (NESTLE) enseigne que les huiles de pépins de fruits du genre *Ribes* contiennent un pourcentage appréciable, au moins 4 % en poids d'acide 5  $\gamma$ -linolénique. De plus, ces pépins sont disponibles en grandes quantités dans les tourteaux provenant du pressage des jus de fruits, de la fabrication des confitures et gelées ou des moûts de fermentation provenant de la production des eaux-de-vie, liqueurs et schnaps, sous-produits qui étaient jusqu'à présent utilisés 10 comme combustible ou comme fourrage.

Les huiles utilisées proviennent en pratique du cassis (*Ribes nigrum*), des groseilles (*Ribes rubrum*), des groseilles à maquereau (*Ribes ova-crispa* ou *grossularia*) ou des fruits d'hybrides de ces 15 espèces. On peut, bien entendu, utiliser un mélange de ces fruits.

Le contenu en lipides des sous-produits mentionnés ci-dessus est de 12 à 30 % en poids suivant la matière première. La phase lipidique contient à son tour de 4 à 19 % en poids d'acide 20  $\gamma$ -linolénique.

L'huile de cassis est préférée à cause de sa teneur élevée en acide  $\gamma$ -linolénique, et contient en outre de 1 à 2 % en poids de corps insaponifiables, tels que alcools aliphatiques, hydrocarbures, tocophérols, squalène,  $\beta$ -sitostérol, campestérol et  $\Delta$ -7 25 stigmastérol. Sa densité est 0,9215 g/cm<sup>3</sup> (à 20°C) et sa viscosité 28,3 centipoise (à 20°C), si on se réfère à la littérature.

La demande européenne 92.085 décrit un procédé de préparation 30 d'huiles à partir de pépins de fruits du genre *Ribes*, caractérisé par le fait qu'on moule une matière végétale contenant ces pépins et qu'on l'extract par deux solvants successifs de manière à obtenir un corps gras contenant au moins 4 % en poids d'acide  $\gamma$ -linolénique pratiquement dépourvu des composés phénoliques 35 colorants, des acides gras libres, des colorants et des cires de ces fruits.

Parmi les solvants décrits dans cette demande de brevet, on cite notamment un fluide supercritique comme par exemple, le dioxyde de carbone dans des conditions lui conférant un caractère polaire.

5 C'est ainsi qu'une variante du procédé décrit consiste à extraire les graines en utilisant p. ex. le dioxyde de carbone à 250-350 bar et 60-80°C en cycle continu, le solvant étant récupéré sous forme gazeuse par diminution de la pression, recomprimé et recyclé. On a constaté que l'extraction par un second solvant comme l'éthanol

10 permettait d'éliminer la plupart des matières colorantes et des cires présentes dans les pellicules et autour des pépins : en effet, les cires se déposent par refroidissement à partir de l'extrait alcoolique tandis que celui-ci est très fortement coloré.

15

La présente invention vise à améliorer sensiblement le procédé décrit antérieurement en simplifiant les étapes industrielles et en permettant, en même temps, d'obtenir une concentration plus élevée en acides gras poly-insaturés dans l'huile récoltée.

20

L'invention repose sur la constatation inattendue que la solubilité dans le gaz carbonique supercritique des triglycérides à longue chaîne carbonée et poly-insaturée est plus faible que celle des triglycérides saturés et de poids moléculaire plus faible. De ce fait, une diminution du pouvoir solvant obtenue en abaissant la pression et/ou la température provoque une désolubilisation relativement sélective de ces différents acides gras, tout en maintenant en solution les produits secondaires colorés ou gênants.

25

30 Il est donc possible en utilisant comme solvant unique, un fluide à l'état super critique comme le gaz carbonique, d'effectuer dans un premier temps une extraction pratiquement totale des corps gras contenus dans les pépins puis en réduisant la pression, de recueillir préférentiellement une fraction huileuse dans laquelle les triglycérides d'acides gras poly-insaturés sont concentrés.

35

En même temps, les triglycérides d'acides gras saturés, les matières colorantes et l'eau restent dissous dans le fluide supercritique et se trouvent ainsi éliminés.

5

La littérature indique que le taux d'extraction des triglycérides gras par le gaz carbonique super critique augmente considérablement avec la pression (jusqu'à 600 bars) à une température de 60°C. En fait, à des pressions sensiblement moindres et à une température légèrement inférieure, le rendement d'extraction pouvait être aussi élevé à condition d'augmenter le temps de traitement par le gaz carbonique supercritique.

Le procédé de l'invention peut donc être caractérisé par le fait  
15 que l'on soumet les pépins de cassis broyés dans un moulin puis tamisés, à une extraction par le gaz carbonique à l'état liquide à une température comprise entre 50 et 60°C, pendant 10 à 20 heures, puis on réalise une opération de décompression/chauffage à une pression de 100-150 bars et à une température variant de 60 à  
20 70°C, on sépare par un décanteur la phase liquide qui s'est séparée riche en acides gras insaturés, puis soumet le fluide supercritique à une deuxième opération de décompression/chauffage à une pression comprise entre 35 et 60 bars et à une température allant de 60 à 70° pour recueillir une nouvelle fraction riche en  
25 acides gras insaturés.

Le procédé selon l'invention eut encore être défini par les modalités d'exécution suivantes actuellement préférées :

30 1. les pépins de cassis sont amenés à une granulométrie de 200 à 800 microns et de préférence d'environ 300 microns à 700 microns.

35 2. la température d'extraction par le fluide à l'état supercritique est de préférence de 55°.

- 5 -

3. la pression d'extraction est de 200 à 300 bars et de préférence entre 240 et 260 bars.
- 5      4. la durée optimale d'extraction varie de 10 à 25 heures et de préférence de 15 à 20 heures.
- 10     5. la première opération de décompression s'effectue à une pression variant de 110 à 140 bars et de préférence de 115 à 130 bars.
- 15     6. la première opération de décompression s'effectue à une température qui varie de 60 et 65°.
- 20     7. la deuxième opération de décompression s'effectue à une pression qui varie de 45 à 55 bars et de préférence à une pression de 50 bars.
- 25     8. la deuxième opération de décompression s'effectue à une température qui varie de 60 à 65°.
- 30     9. les fractions d'huile recueillies dans les pots de décantation et réunies fournit une matière grasse dont la teneur en acide γ-linolénique est d'au moins 15 % et dont la coloration est à peine perceptible (incolore à jaunâtre très faible).

L'invention s'étend encore aux huiles de table à base de pépins de cassis obtenues selon le procédé de l'invention ou ses variantes techniques évidentes.

30

35

- 6 -

EXEMPLE 1 :  
ESSAI PILOTE

I - Conditions opératoires :

5

Afin d'obtenir des résultats extrapolables à l'échelle industrielle, l'extraction de lipides a été réalisée sur une unité pilote d'extraction, par fluide supercritique fonctionnant en boucle fermée avec recyclage du solvant (Figure 1), comprenant :

10

- Deux autoclaves d'extraction (POT 1 et POT 2) en série, dans lesquels viennent s'insérer deux paniers de chargement cylindriques fermés à leurs extrémités par des frittés de porosité 45 µm et d'épaisseur 5 mm.

15

Volume utile de chargement : 1,85 l/panier

- Débit de solvant : 30 l/h (à l'état liquide)

- Pression de service : 0-250 bars

20

- Température de service : 0-100°C

- Matériau : acier inoxydable 304 ou 316 L et PTFE

25

- Installation automatisée par un calculateur (BULL MICRAL 30) assurant à la fois les fonctions de sécurité et de régulation.

30

Une étude ayant montré que le taux d'extraction des triglycérides avec le CO<sub>2</sub> supercritique augmente considérablement avec la pression jusqu'à 600 bars et une température de 60°C, on a fixé les conditions d'extraction en tenant compte à la fois de ces données, des contraintes de pressions imposées par l'installation pilote et des résultats de l'étude préliminaire.

35

- 7 -

	<u>Etape d'extraction</u> : - pression des autoclaves	:	200 bars
	- température	:	55°C
	<u>Etape de séparation</u> : - pression du décanteur $P_3$	:	120 bars
5	- pression du décanteur $P_4$ et des séparateurs $S_1 S_2$	:	50 bars
10	- température des décanteurs et des séparateurs	:	60°C

**III - PRODUIT**

15 Il s'agit de deux lots de graines de cassis : le lot n°1 (cassis 1) a subi un traitement préalable (échantillon alcoolisé). Le lot n°2 (cassis 2) n'a subi aucun traitement.

20 Les graines sont broyées dans un moulin (type moulin à café avec lame) puis tamisées. La taille moyenne des particules récupérées pour le traitement par le  $\text{CO}_2$  étant de  $700 \mu\text{m}$  environ après détermination par lecture laser (figure 2). Le broyage des graines nous a posé de très grosses difficultés vu leur relative élasticité ; un rejet non négligeable a dû être consenti malgré 25 des efforts longs et patients pour les broyer aussi finement que possible.

**IV - ANALYSE DES ECHANTILLONS**

30 1) Teneur en lipides :

Elle est déterminée par gravimétrie, après extraction, selon la méthode de FOLCH, de la fraction lipidique contenue dans 5 g de produit tamisé, avant et après traitement par  $\text{CO}_2$  supercritique.

35

- 8 -

2) Détermination de la teneur en acide  $\gamma$ -linolénique (GLA)

a) Préparation des esters méthyliques :

5

Les esters méthyliques d'acides gras sont préparés par addition de Méthylate de Sodium 0,5 N selon la norme NFT 60-233. Les esters sont ensuite extraits par l'hexane et concentrés sous azote avant d'être analysées par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.).

10

b) Analyse par C.P.G. :

15

Les esters méthyliques sont analysés avec un chromatographe CARLO ERBA HRGC 5300 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire SE 30 de longueur : 25 m.

20

Température de l'injecteur .....	240°C
Température du détecteur .....	240°C
Température du four .....	180°C
Débit du gaz vecteur (Hélium).....	1 ml/mn
Volume injecté .....	0,2/ $\mu$ l (split à 1%)

25

Les résultats des chromatogrammes sont exploités à l'aide d'un intégrateur SPECTRA-PHYSICS 4200. L'identification du GLA est obtenue par comparaison de son temps de rétention avec celui d'un étalon (obtenu par HPLC préparative de l'huile de bourrache).

V - MODE OPERATOIRE

30

Après remplissage des deux paniers cylindriques, avec des graines de cassis broyées et tamisées (= 3 kg), ceux-ci sont introduits dans les autoclaves 1 et 2 avant verrouillage de ces derniers et mise en pression de l'installation.

35

- 9 -

Le dioxyde de carbone est pompé à l'état liquide par deux pompes à membrane à tête doseuse refroidie ; il est ensuite réchauffé à la température souhaitée ( $55^{\circ}\text{C}$ ) dans un échangeur double tube. Le solvant pénètre ensuite dans les autoclaves (pots 1 et 2) en se chargeant d'extrait. La première étape de décompression/chauffage est réalisée dans le pot 3 et permet une première séparation solvant/extrait avant les deux séparateurs hautes performances S<sup>1</sup> S<sup>2</sup> et le pot 4 (50 bars) le produit obtenu est de couleur voisine mais beaucoup moins visqueux et contient une quantité non négligeable d'eau que l'on peut aisément séparer de la fraction lipidique par centrifugation.

#### VI - RESULTATS EXPERIMENTAUX

##### 15 1) Influence de la granulométrie des particules :

L'extraction de lipides à partir de graines de cassis n'ayant subi qu'un broyage grossier ( $0\text{-}1500 \mu\text{m}$ ) (expérience M3) ne permet de recueillir que 8,8 % d'extrait après 22 heures de traitement par 20 le  $\text{CO}_2$  supercritique.

Le pourcentage d'extraction dépend fortement de la finesse des particules : lorsque des graines broyées et tamisées, de diamètre moyen égal à  $700 \mu\text{m}$ , sont traitées dans les mêmes conditions, le 25 produit extrait représente environ 20 % (en poids) de la charge.

Un rendement optimal d'extraction est obtenu en traitant un produit sous forme de poudre. Il faut alors dans ce cas, éviter les éventuels entrainements en utilisant des frittés très fins.

##### 30 2) Cinétique d'extraction :

Les figures 3 à 6 établies à partir des expériences M1 et M5 nous montrent que l'extraction des lipides est réalisée à 95 % en 35 10 heures pour le cassis 1 et en 12 heures pour le cassis 2, ceci

- 10 -

pour 3kg de charge. Après décantation de l'extrait, la fraction lipidique représente 16 % en poids de la charge et la fraction aqueuse 4 %.

La vitesse d'extraction de l'huile, extrapolable à partir de la tangente à la courbe (figure 4), est estimée à 70 g/h pour un débit de CO<sub>2</sub> de 30 l/h.

CASSIS 1

Expérience M1 : charge 2977 g, cassis broyé et tamisé,

diamètre moyen : 700 micron

15	Durée d'extraction (h)	4,7	7,6	23
20	Masse d'huile recueillie (g)	315	471	483
25	Masse d'extrait Huile + Eau (g)	369	532	595
	Pourcentage d'extraction (%)	12,4	17,9	19,9
	Pourcentage d'huile (%)	10,6	15,8	16,2

Expérience M2 : charge 3024 g, cassis broyé et tamisé

diamètre moyen : 700 microns

30	Durée d'extraction (h)	5,4	22
35	Masse d'huile recueillie (g)	354	481
	Masse d'extrait Huile + Eau (g)	414	591
	Pourcentage d'extraction (%)	13,7	19,5
	Pourcentage d'huile (%)	11,7	15,9

- 11 -

Expérience M3 : charge 4253 g, broyage grossier,  
 diamètre moyen : 1500 microns

5

	Durée d'extraction (h)	5,4	7	22,5
10	Masse d'extrait Huile + Eau (g)	164	177,5	374
	Pourcentage d'extraction (%)	3,8	3,9	8,8

CASSIS 2

15 Expérience M4 : charge 3307 g, cassis broyé et tamisé  
 diamètre moyen : 700 microns

20

	Durée d'extraction (h)	2	7,5	20,5
20	Masse d'extrait Huile + Eau (g)	190,5	560	709
	Pourcentage d'extraction (%)	5,7	16,9	21,4

25

Expérience M5 : charge 3055 g, cassis broyé et tamisé  
 diamètre moyen : 700 microns

30

	Durée d'extraction (h)	5	6,4	22
30	Masse d'extrait Huile + Eau (g)	309,1	470	671
	Pourcentage d'extraction (%)	10,1	15,4	22

35

- 12 -

## TABLEAU DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

	CASSIS 1	CASSIS 2
5	Teneur en lipides (%)	15,7
10	Pourcentage d'extraction par $\text{CO}_2$ Huile + Eau (%)	19 - 20
15	Teneur résiduelle en lipides après extraction par $\text{CO}_2\text{SC}$ (%)	0,4
20	Teneur en GLA C.18 : 3 (n=6) dans les lipides totaux de la charge	15,2.
25	Pourcentage de GLA dans le pot 3	18,1
30	Pourcentage de GLA dans le pot 4	14,4
35		14,3

## CASSIS 1 :

Le cassis 1 présente un potentiel de 15,7 % en lipides totaux dont la teneur en acide  $\gamma$ -linolénique est 15,2 %. Après 20 heures d'extraction environ, on récupère 19,5 % d'extrait constitué d'une fraction lipidique (15-16 %) et d'une fraction aqueuse (3-4 %). La quasi totalité des lipides est extraite lors du traitement par le  $\text{CO}_2$  supercritique. La fraction restante étant sans doute constituée de phospholipides et de glycolipides, ..

L'extraction de 95 % de lipides nécessitant 190 heures de traitement (Figure 1) pour une charge de 3 kg de cassis, on récupère donc :

$$m = \frac{3000 \times 15,7}{100} \times \frac{95}{100} = 447,5 \text{ g de lipides}$$

- 13 -

soit un taux de solvant/huile extraite :

5

$$\theta_1 = \frac{\text{Masse CO}_2 \text{ utilisé}}{\text{Masse huile extraite}} =$$

$$\frac{\text{Débit} \times \text{masse volumique} \times \text{durée d'extraction}}{\text{Masse huile}}$$

10

$$\theta_1 = \frac{30.10^{-3} \cdot 1000.10}{447,5.10^{-3}} = 670 \text{ kg CO}_2/\text{kg huile}$$

15

CASSIS 2 :

Le cassis 2 est légèrement plus riche en lipides (16,7%) que le lot n° 1, ces lipides contenant 16,2 % d'acide  $\gamma$ -linolénique.

20

Après 20 heures d'extraction, 21 à 22 % de produits sont récupérés dont 4 % d'eau. L'extraction de 95 % de lipides nécessite 12 heures de traitement (Figure 2) à partir de 3 Kg de charge.

25

On récupère ainsi :

$$m = \frac{3000 \times 16,7}{100} \times \frac{95}{100} = 476 \text{ g de lipides}$$

30

soit un taux de solvant/huile extraite :

$$\theta_2 = \frac{\text{Masse CO}_2 \text{ utilisé}}{\text{Masse huile extraite}} =$$

35

$$\frac{\text{Débit} \times \text{masse volumique} \times \text{durée d'extraction}}{\text{Masse huile}}$$

$$\theta_2 = \frac{30.10^{-3} \cdot 1000.12}{476.10^{-3}} = 756 \text{ kg CO}_2/\text{kg huile}$$

- 14 -

3) Teneur en acide  $\gamma$ -linolénique des différentes fractions

Les teneurs respectives en acide  $\gamma$ -linolénique des cassis 1 et 2  
5 sont de 15,2 et 16,1 par rapport à leur composition globale en  
acides gras. Lors de la première étape de séparation  
solvant/extrait effectuée dans le pot 3 à 120 bars, 60°C, on  
récupère une fraction de lipides contenant environ 18 % de GLA et  
14 + 0,5 % dans le pot 4 correspondant à la dernière étape de  
10 séparation à 50 bars, 60°C. La solubilité des triglycérides (TG) à  
longues chaînes carbonées et polyinsaturées est, en effet, plus  
faible que celle des TG saturés et de faibles poids moléculaires ;  
c'est la raison pour laquelle une diminution du pouvoir solvant du  
CO<sub>2</sub> provoque une désolubilisation sélective de ces différentes  
15 espèces.

CONCLUSION

20 L'extraction des lipides contenus dans les graines de cassis peut  
être considéré comme totale.

Le taux de solvant présente une valeur élevée qu'il convient de  
relativiser. L'optimisation des conditions de pressions et de  
25 températures, en effet, permet d'obtenir un taux de solvant  
sensiblement inférieur à 500 kg CO<sub>2</sub>/kg huile.

Les extraits récupérés dans les pots 3 et 4 ont été réunis en deux  
lots (cassis 1 et 2) puis centrifugés afin d'éliminer la fraction  
30 aqueuse et les solides. Finalement, environ 9 kg d'huile ont été  
fournis.

EXEMPLE II

ETUDE DES PARAMETRES DE L'EXTRACTION A L'ECHELLE INDUSTRIELLE

35 Dans la technique d'extraction d'huile par gaz carbonique  
supercritique à partir de grandes quantités de pépins de cassis,

- 15 -

selon l'exemple I, il s'est avéré que le facteur principal, limitant le rendement d'extraction est la qualité du broyage des pépins.

5

La technique suivante a pour but de quantifier ce phénomène à partir de 5 échantillons de pépins broyés de façon différente.

10

- LOT N° 1 : broyage très fin
- LOT N° 2 : broyage moyen
- LOT N° 3 : broyage grossier
- LOT N° 4 : broyage à marteau
- LOT N° 5 : produit écrasé

15

La teneur en eau de ces échantillons a été évaluée à 12 %.

Les conditions d'extraction sont parfaitement identiques pour les 5 échantillons et correspondent aux conditions que l'on considère comme optimales selon l'expérience.

20

Il est à noter que des moisissures apparaissent rapidement sur les pépins de cassis après leur broyage. Il convient donc de broyer les graines juste avant l'extraction.

25

Conditions opératoires :

Extraction .....	pression	250 bar
	température	55°C

30

Décompression ...	pression	40 bar
	température	75°C

Débit de solvant..... 10-14 kg/h

35

Durée de l'extraction ..... 25-30 minutes

- 16 -

RESULTATS :5      . Manipulations

On a rassemblé dans le tableau suivant les résultats obtenus. A titre de comparaison, on a ajouté dans le tableau (Mref) les résultats obtenus dans un cas où le broyage avait été réalisé avec un moulin à café.

10

	REF	EXTRACTION			RESULTATS			
		Echantillon	débit CO <sub>2</sub>	durée (min)	poids pépin	poids extrait	extrait %	huile extrait
15	Mr e f		9	25	70	20	28,5	16,1
	LOT N° 1		11	30	52	12,9	24,8	14,0
	LOT N° 2		14,4	25	56,5	13,3	23,5	13,3
	LOT N° 3		10	30	53,9	9,6	17,8	10,0
	LOT N° 4		10	30	81,9	8,6	10,5	5,9
	LOT N° 5		12	25	68,0	6,4	9,4	5,3

25      COMMENTAIRES :

A. Le pourcentage d'huile extrait a été calculé en considérant que la teneur initiale des pépins en huile est égale à 16,1 %. Ceci dépend en fait de la teneur en eau. Nous avons considéré que la valeur de 12 % d'eau était exacte.

30

B. Le taux de CO<sub>2</sub> est défini comme étant le rapport du poids de gaz carbonique utilisé sur le poids de produit extrait.

35

. Optimisation :

A partir de ces résultats (voir graphe ci-après) on peut déterminer les conditions optimales des extractions pour chaque type de broyage.

- 17 -

PRESSION : 250 bar

TEMPERATURE : 55°C

5

ECHANTILLON	EXTRACTION OPTIMALE %	TAUX DE SOLVANT OPTIMAL
LOT N° 1	23	150
	22	135
	16	100
	9	60
	7	45

10

15

CONCLUSIONS

Selon les résultats, il est clair que la qualité du broyage est un paramètre important pour l'extraction de l'huile par fluide supercritique. Le rendement de l'extraction diminue rapidement lorsque le diamètre des particules augmente.

Ces résultats montrent que, comme en extraction classique par les solvants organiques, les fluides supercritiques diffusent très lentement à l'intérieur des graines de cassis.

Le broyage doit être le plus fin possible sans toutefois produire de trop légères particules qui seraient entraînées par le fluide et pourraient boucher les installations. Un broyage donnant des particules de 200 à 600 microns et de préférence d'environ 300 microns, semble l'optimum. Cette qualité de broyage peut être obtenue avec des broyeurs à lame tournante comme les moulins à café électriques pour des petites unités opératoires.

- 18 -

R E V E N D I C A T I O N S

L'invention a pour objet :

5

1. Un procédé d'obtention d'huile de pépins de cassis par extraction par fluide supercritique des pépins de cassis caractérisé en ce qu'on soumet la matière première puis à une extraction totale par le gaz carbonique à l'état supercritique pendant 10 à 22 h et à une température comprise entre 50 et 60° puis réalise une opération de décompression - chauffage à une pression de 120 à 150 bars et à une température variant de 60 à 70°C pour recueillir par un décanteur, la phase lipidique, qui s'est séparée, riche en acides gras insaturés, soumet ensuite le fluide supercritique résiduel à une deuxième opération de décompression - chauffage à une pression comprise entre 35 et 60 bars et à une température allant de 60 à 80° pour recueillir dans un second décanteur une nouvelle fraction lipidique contenant des acides gras insaturés
2. Un procédé selon la revendication 1 dans lequel la température d'extraction par le fluide à l'état supercritique est de préférence de 55°.
3. Un procédé selon la revendication 1 dans lequel la pression d'extraction est de 200 à 300 bars et de préférence entre 240 et 260 bars.
4. Un procédé d'extraction selon la revendication 1 dans lequel la durée d'extraction varie de 10 à 25 heures et de préférence de 15 à 20 heures.
5. Un procédé d'extraction selon la revendication 1 dans lequel la première opération de décompression s'effectue à une pression variant de 110 à 140 bars et de préférence de 115 à 130 bars.

10

15

20

25

30

35

- 19 -

5        6. Un procédé d'extraction selon la revendication 1 dans lequel la première opération de décompression s'effectue à une température qui varie de 60 et 65°.

10      7. Un procédé d'extraction selon la revendication 1 dans lequel la deuxième opération de décompression s'effectue à une pression qui varie de 45 à 55 bars et de préférence à une pression de 50 bars.

15      8. Un procédé d'extraction selon la revendication 1 dans lequel la deuxième opération de décompression s'effectue à une température qui varie de 60 à 65°.

15      9. Les huiles de pépins de cassis ayant une teneur en acide  $\gamma$ -linolénique de plus de 10 %, de la masse totale des matières grasses obtenues selon le procédé de l'invention.

20

25

30

35

1/4

2637910

Figure 1  
Pourcentage d'extraction en fonction du temps  
CASSIS 1

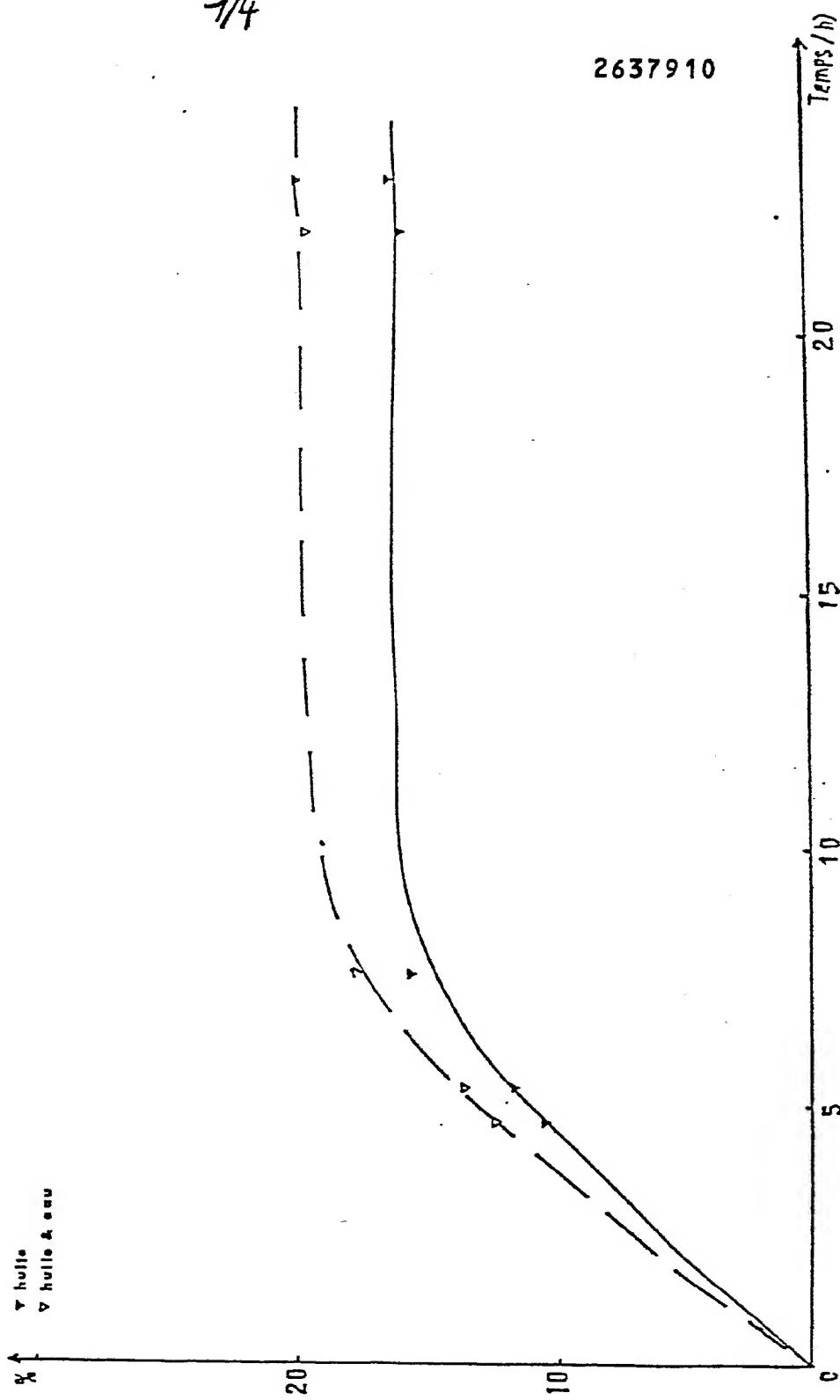
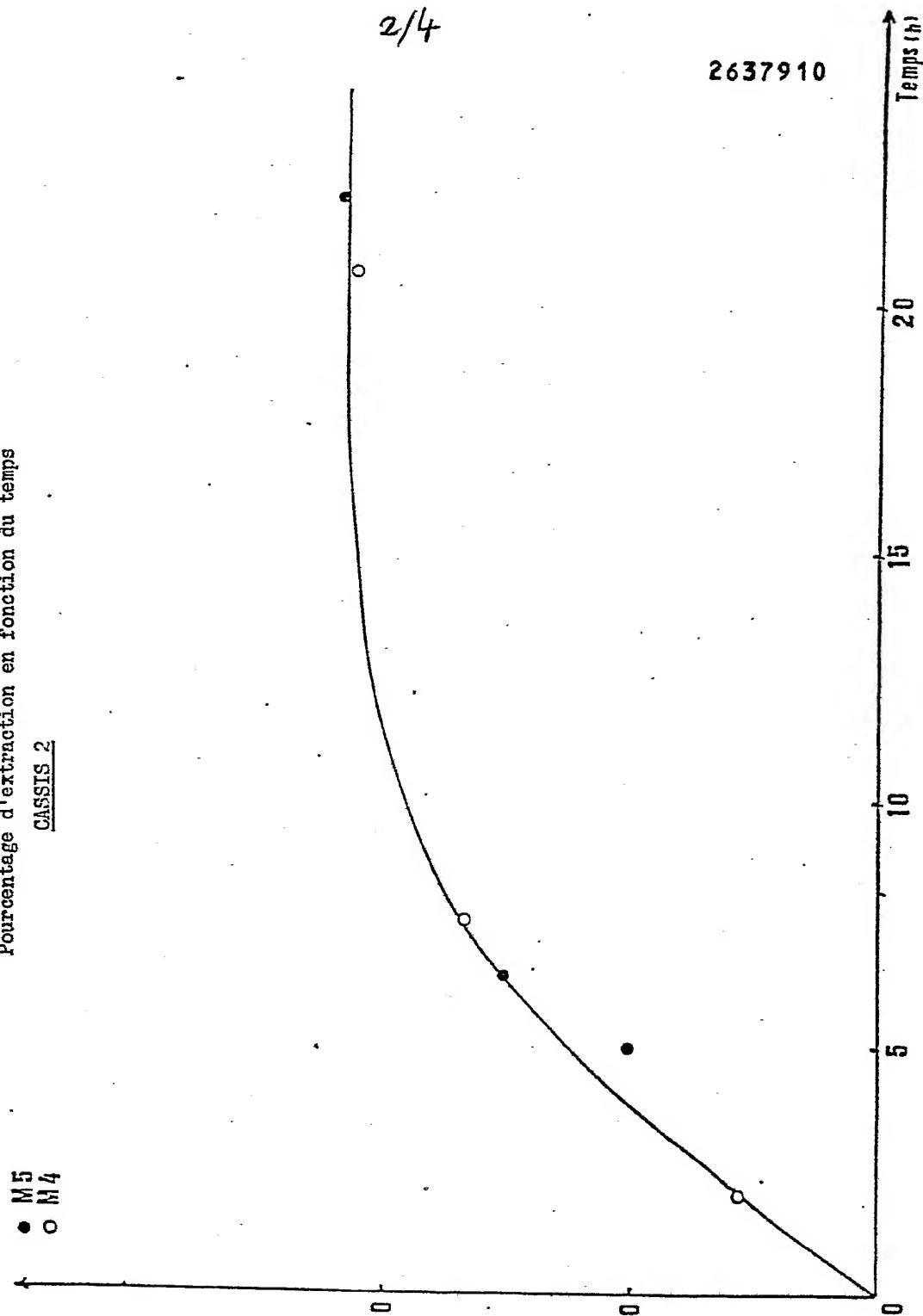


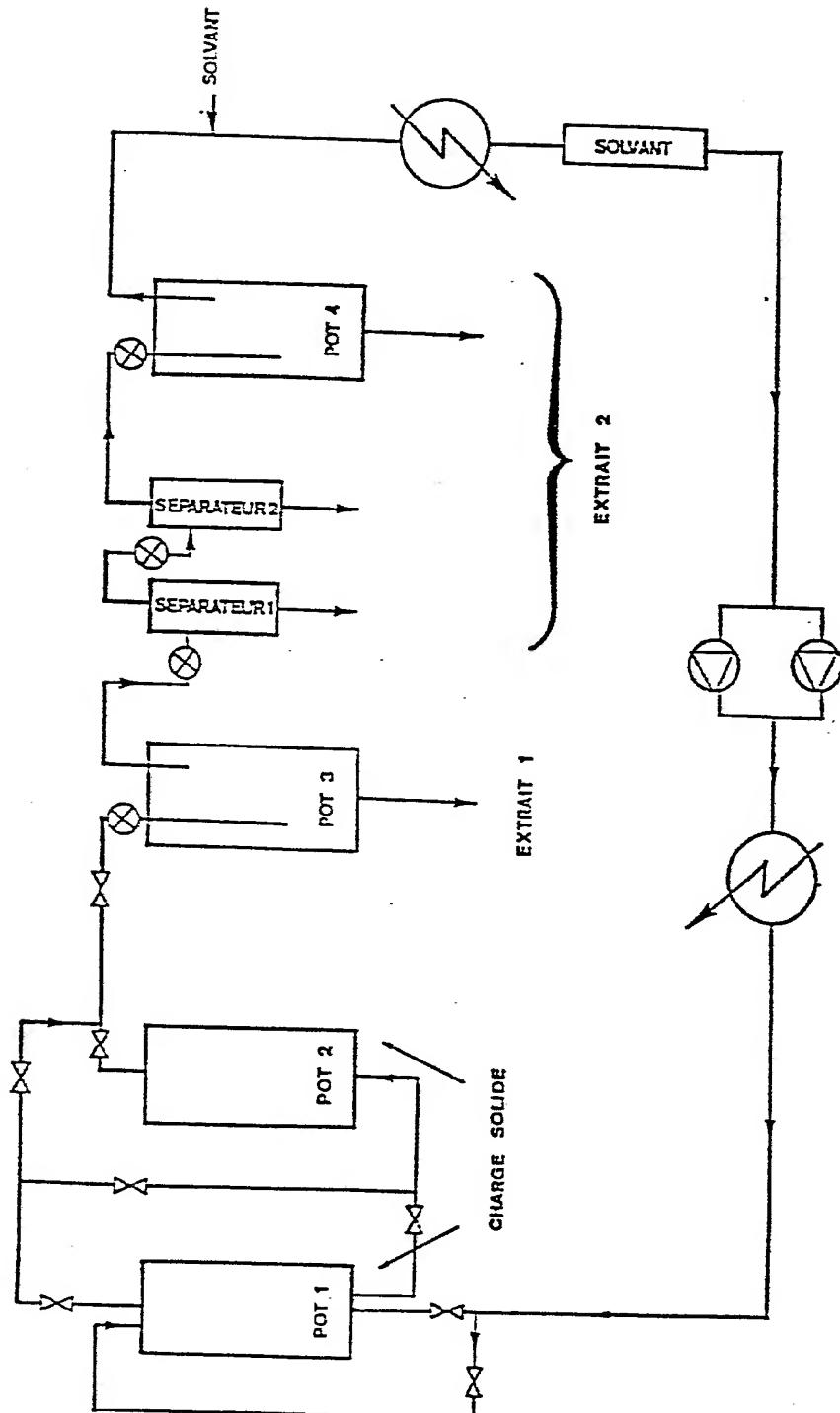
Figure 2  
Pourcentage d'extraction en fonction du temps  
CASSIS 2



3/4

2637910

SCHÉMA SIMPLIFIÉ DU PILOTE D'EXTRACTION



4/4

2637910

P L A N C H E 3

% EXTRACTION

